Über die Desmotropie der Phenole in der Anthracenreihe und über Derivate des Anthrons.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0114

MEINEN ELTERN!

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Privatdozent Dr. Kurt H. Meyer, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 11

Theoretischer Teil 15

A. Die Desmotropie der p-substituierten Derivate des Anthrons . 15
1. Anthron und Anthranol 15
2. p-Oxanthron und p-Methoxyanthron 16
3. Phenylanthron und Phenylanthranol 17
4. p-Amidoanthron und p-Anilidoanthron 18
5. Nitroanthron und Nitroanthranol 23

B. Die Desmotropie der im Seitenkern substituierten Derivate des Anthrons 26
1. 1-Oxyanthron und 1-Oxyanthranol 26
2. 1-Oxy-9-Oxanthron und 1-Oxy-anthrahydrochinon . . . 28
3 1-4-Dioxy-9-oxanthron und 1-4-Dioxyanthrahydrochinon . . 30
4. Über Leukopurpurin 32

C. Übersicht über die Desmotropieverhältnisse in der Anthronreihe 34

Experimenteller Teil 35

A. p-substituierte Derivate des Anthrons 35
1. Phenylanthranol und Phenylanthron 35
2. Versuche zur Darstellung von 9-Amidoanthron 36
9-Bromdianthron 36
Reduktion des Benzolazoanthranols 37
3. Derivate des Amidoanthrons 38
Anilidoanthron und Anilidoanthranol 38
Anthrachinonanil 40
Anilidoanthranolbenzoat 40
β-Naphtylamidoanthron und β-Naphtylamidoanthranol . . 41
Anthrachinon-β-naphtylimid 42
4. Nitroanthron und Nitroanthranol 42
Nitroanthranolacetat 43
Nitroanthranolbenzoat 44

B. Im Seitenkern substituierte Anthronderivate 44
1. 1-Oxy-9-Bromanthron 44
2. 1-Oxy-9-oxanthron und 1-Oxyanthrahydrochinon 46
3. 1-4-Dioxy-9-oxanthron und Leukochinizarin 47
Reduktion des Leukochinizarins 51
4. Versuche zur Darstellung von Leukopurpurins 51

C. Titration von Gleichgewichtslösungen 53

Anhang 57
Über einige Acylderivate von α-Oxyanthrachinonen 57

Einleitung.

Die zahlreichen Untersuchungen, die in den letzten Jahren über das Tautomerie- und Desmotropieproblem ausgeführt wurden, haben eine Reihe wertvoller Aufschlüsse über Konstitution und Reaktionsweise isomerer Verbindungen ergeben.

Durch die Arbeiten Kurt H. Meyers,[1]) dessen Bromtitrationsmethode eine quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten im tautomeren System mit nahezu analytischer Schärfe gestattet, sowie durch die Isolierung beider Desmotropen von Knorr[2]) ist das vielumstrittene und durchforschte Problem des Acetessigesters endgültig gelöst.

Als Analoga der typischen Keto-Enoltautomeren in der aliphatischen Reihe der β-Ketofettsäuren treten uns in der Reihe der aromatischen Verbindungen die Phenole entgegen: Sie zeigen eine ganze Anzahl von Reaktionen, die denen des Acetessigesters entsprechen. So z. B. reagieren sie mit Aldehyden, kuppeln mit Diazokörpern und werden leicht bromiert. Einige Phenole, z. B. das Phloroglucin, werden leicht am Kohlenstoff alkyliert und bilden Oxime; andere gehen bei der Bromierung in die Ketonderivate über, kurz, sie zeigen den gleichen Komplex von Reaktionen wie der Acetessigester.

Die Phenole können also Derivate zweier Formen bilden: der Enolform und der Ketonform. Sie sind hierin also typisch tautomere Körper.

In letzter Zeit ist nun bei einer großen Reihe von tautomeren Körpern auch Desmotropie nachgewiesen worden. Unter „Desmotropie" sei hier der Nachweis der Existenz der freien Formen verstanden.

---

[1]) Ann. **380**, 212 (1911).
[2]) Ber. **44**, 1145 (1911).

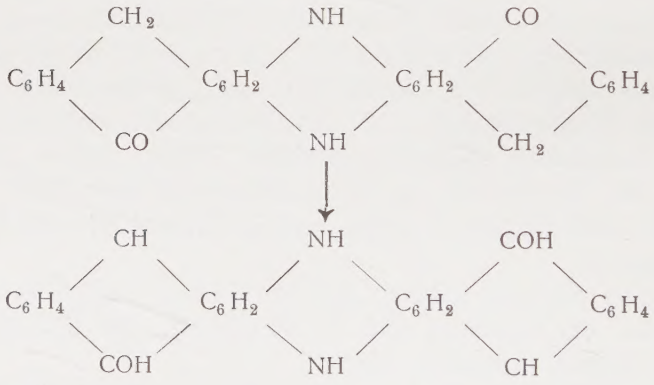
Beim einfachen Phenol ist dieser Nachweis bis heute noch nicht geglückt, wohl aber wird vielfach eine Desmotropie beim Phenol angenommen derart, daß man die Ketonform für die eigentlich reaktionsfähige hält[3]) — eine Ansicht, die sich nicht aufrecht erhalten läßt.[4])

Erst in der Reihe des Anthracens gelang es, diese Keto-Enoldesmotropie bei einem Phenol aufzufinden. Schon Liebermann[5]) beobachtete, daß Anthranol und Anthrahydrochinon am Kohlenstoff alkyliert werden, weshalb er das letztere als Keton, als Oxanthranol formulierte.

Neuerdings gelang es Hans Meyer,[6]) das Dianthranol, das desmotrope Phenol zu dem von Dimroth[7]) entdeckten Dianthron aufzufinden.

In einer früheren Mitteilung weist schon Scholl[8]) darauf hin, daß das Anthron vermutlich eine Mischung der beiden möglichen Desmotropen darstelle.

Er beobachtete ferner,[9]) daß das N-Dihydroanthranonazin durch alkoholisches Kali zu Salzen des N-Dihydroanthranolazins enolisiert wird:



[3]) Thiele, Ann. **306,** 129 (1899).
[4]) Kurt H. Meyer, Ann. **398,** 71 (1913).
[5]) Ann. **212,** 65 (1882).
[6]) Monatshefte (1909) 165.
[7]) Ber. **34,** 222 (1901).
[8]) Ber. **36,** 3416 (1903).
[9]) Ber. **36,** 3439 (1903).

Das waren bis vor kurzem die einzigen Angaben über Beispiele einer Phenoldesmotropie.

Die einfachen meso-Phenole der Anthracenreihe waren zwar schon seit längerer Zeit in ihren Ketonformen bekannt, doch herrschten in ihrer Formulierung und Nomenklatur große Unstimmigkeiten, bis es vor etwa 2 Jahren Kurt H. Meyer[10]) glückte, die echten Enolformen darzustellen.

Über die Gleichgewichtsverhältnisse lagen aber ausser einer quantitativen Bestimmung des Anthrahydrochinons in der alkoholischen Gleichgewichtslösung des Oxanthrons[11]) keine Untersuchungen vor. Man hatte wohl einige Anhaltspunkte durch die Fluoreszenz der Enole, aber eine systematische Untersuchung über das Gleichgewicht und über den Einfluß der Substitution konnte nicht eher gemacht werden, als bis eine Methode gefunden war, die eine genaue Messung des Gleichgewichtes gestattete.

Die Brommethode von K. H. Meyer war auf die Anthracenreihe nicht anwendbar, da das Bromierungsprodukt nicht mehr durch Jodwasserstoff reduziert wird und für die Enolform nicht wie in der Reihe des Acetessigesters ein Indikator bekannt war.

Es gelang mir nun, eine Methode zu finden, die die Bestimmung des Gleichgewichtes mit hinreichender Genauigkeit gestattet. Es zeigte sich, daß die Fluoreszenz der Enole als ausgezeichneter, scharfer Indikator dienen kann, wenn man einen Kegel kurzwelliger Lichtstrahlen in die Gleichgewichtslösung schickt. Titriert man die Lösung mit alkoholischer Bromlösung, so verschwindet mit dem letzten Tropfen, der das Enol bromiert, ganz scharf die Fluoreszenz.

Wie ich durch verschiedene Versuche feststellen konnte, verbrauchte ein Molekül Enol zwei Atome Brom, so daß man die Menge des im Gleichgewicht vorhandenen Enols aus der verbrauchten Menge Brom berechnen kann.

Nachdem die neue Bestimmungsmethode gefunden war, konnte eine systematische Untersuchung der Desmotropie-

---

[10]) Ann. **379**, 37 (1911).
[11]) Kurt H. Meyer, Ann. **379**, 65 (1911).

verhältnisse in der Anthronreihe vorgenommen und der Einfluß der Substitution auf das tautomere Gleichgewicht studiert werden.

In der Reihe der β-Ketofettsäureester hat Kurt H. Meyer[12]) eine Reihe von Atomgruppierungen auf ihre Enolisierungstendenz hin untersucht.

Meine Aufgabe war nun, die Desmotropieverhältnisse des Anthrons und seiner schon bekannten Derivate — Phenylanthron und Nitroanthron — klarzulegen. Andererseits galt es, eine Reihe neuer Anthronderivate darzustellen, um an ihnen den Einfluß der Substitution mit Hilfe der neuen Titriermethode zu prüfen.

Es gelang mir, die Derivate der meso-Aminophenole des Anthracens zu erhalten; auch konnte die Reihe der Oxyanthrone durch eine Anzahl noch fehlender Glieder ergänzt und die Wirkung der Seitenkernsubstitution bestimmt werden.

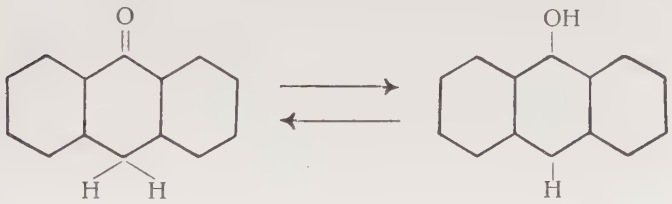
[12]) Ber. **45**, 2848 (1912).

Theoretischer Teil.

A. Die Desmotropie der p-substituierten Derivate des Anthrons.

1. Anthron und Anthranol.

Das Anthron vermag in zwei desmotropen Formen zu existieren, dem Keton und dem Enol:



Anthron Anthranol

Je nach der Art des Lösungsmittels stellt sich das Gleichgewicht verschieden ein, das sowohl vom Keton wie auch vom Enol aus erreicht werden kann. Das Enol ist durch die intensiv blaue Fluoreszenz seiner Lösungen, durch seine Reaktionsfähigkeit mit Brom und salpetriger Säure, sowie durch die Kuppelungsfähigkeit mit Diazokörpern charakterisiert.

Wie ich bei einer genauen Titration fand, ordnen sich die Lösungsmittel nach ihrer Enolisierungstendenz in eine Reihe, die den bei den aliphatischen Keto-Enoldesmotropen gefundenen Gesetzmäßigkeiten[13]) im allgemeinen entspricht.

[13]) Kurt H. Meyer, Ber. **45**, 2843 (1912).

So sind beim Gleichgewicht in Eisessig etwa 1,3 % Enol vorhanden, während absoluter Alkohol 11 % enthält. Methylalkohol zeigt annähernd die gleiche Enolisierung wie Äthylalkohol. Ich fand Werte von 9 bis 12 %. Es ist also auch in der Reihe des Anthrons in Eisessig im allgemeinen die Ketonform begünstigt.

Sehr erhöht wird die Umlagerungsgeschwindigkeit in alkoholischer Lösung durch eine Spur Salzsäure, sowie durch Natriumacetat. Sehr rasch isomerisiert Pyridin, das alle Anthrone mit der Farbe des Enols löst.

2. p-Oxanthron und p-Methoxyanthron.

Das Oxanthron war bisher das einzige Anthronderivat, dessen Desmotropieverhältnisse quantitativ bestimmt wurden. Es zeigte sich, daß die p-ständige Hydroxylgruppe das Gleichgewicht stark zugunsten des Enols verschiebt.

Das isomere Anthrahydrochinon lagert sich mit alkoholischer Salzsäure nur zu 4 % in das Keton um. Vom Oxanthron und vom isomeren Enol aus erhielt Kurt H. Meyer[14]) in alkoholischer Lösung Gleichgewichte, die er zu 96 % Enol bestimmte.

Wird die Hydroxylgruppe des Oxanthrons durch Methyl verestert, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach dem Keton zu. Das Methoxyanthron, das bereits Meisenheimer[15]) beschreibt, sowie der von Kurt H. Meyer[16]) dargestellte isomere Anthrahydrochinonmonomethylester ließen sich nach der Fluoreszenzmethode titrieren. Ich erhielt für das Gleichgewicht wechselnde Werte, meistens zu 40 % Enol. Die beiden Ester sind außerordentlich zersetzlich. Oft schieden die Lösungen beim Kochen zum Einstellen des Gleichgewichtes Anthrachinon ab und gaben dann wesentlich kleinere Werte.

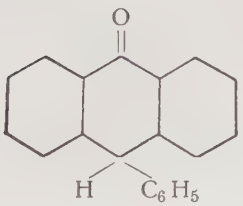
---

[14]) Ann. **379**, 65 (1911).
[15]) Ann. **323**, 236 (1902).
[16]) Ann. **379**, 67 (1911).

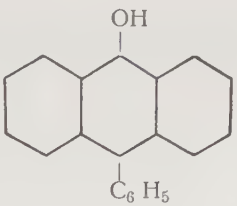
3. Phenylanthron und Phenylanthranol.

Von den substituierten Anthronderivaten ist das Phenylanthron schon seit längerem bekannt. Baeyer,[17]) der es aus dem Diphenylphtalid über die Triphenylmethancarbonsäure erhielt, formuliert es als Phenylanthranol, während ihm nach seinen Reaktionen die Ketonformel zukommen muß.

Seine frisch hergestellten Lösungen fluoreszieren nicht und reagieren nicht mit Brom. Auch verdünntes, wässeriges Alkali löst es zunächst nicht. Erst beim Erwärmen geht es unter Umlagerung in das isomere Phenylanthranol in Lösung. Säuren fällen daraus in der Kälte das Enol aus:



Phenylanthron
(bisher Phenylanthranol



Phenylanthranol

Das Enol verhält sich durchaus wie ein Anthranolderivat. Seine Lösungen besitzen starke, grünblaue Fluoreszenz und reagieren sofort mit Brom.

Durch den Eintritt der Phenylgruppe wird die Umlagerungsgeschwindigkeit sehr zugunsten der Ketonform erhöht. Es gelingt nicht mehr, das Enol umzukristallisieren. Hierbei, und schon beim Aufbewahren im Exsikkator, geht es rasch in das isomere Keton über. In der alkoholischen Lösung ist jedoch das Gleichgewicht weiter nach dem Enol zu verschoben. Ich erhielt vom Keton und vom Enol aus Gleichgewichte, die bei 30 % Enol lagen. Die alkalische Lösung des Phenylanthrons ist stark luftempfindlich.

---

[17]) Ann. **202,** 54 (1880).

4. p-Amidoanthron und p-Anilidoanthron. Versuche zur Darstellung von 9-Amidoanthron.

Die Einführung der Aminogruppe in die p-Stellung des Anthrons mußte eine tiefgreifende Wirkung auf die Desmotropieverhältnisse haben. Versuche, solche Amidophenole des Anthracens darzustellen, sind bereits von verschiedenen Forschern gemacht worden.

Meisenheimer[18]) und gleichzeitig Dimroth[19]) erhielten bei der Reduktion des von Perkin[20]) gefundenen Nitroanthrons Mesoanthramin. Beim Reduzieren mit Eisessig und Zinn in der Siedehitze entstand Anthranol.[21])

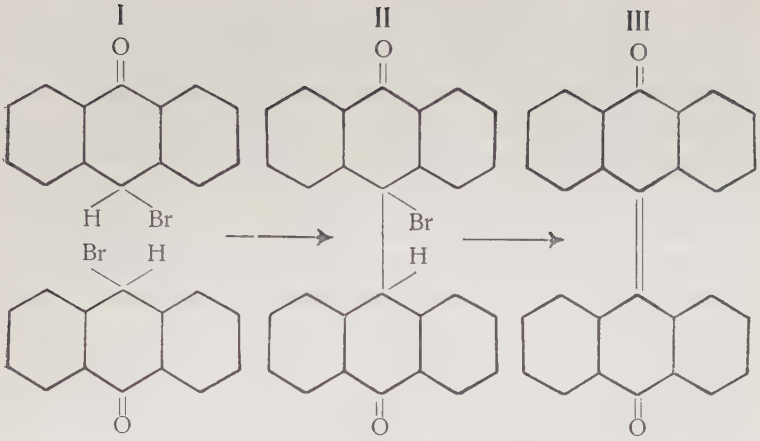
Auch die Darstellung des 9-Amidoanthranolmethyläthers gelang nicht. Meisenheimer und Connerade[22]) konnten zeigen, daß bei der Reduktion des Nitroanthranolmethyläthers mit Zinkstaub und Alkohol in Gegenwart von Salmiak ein sehr zersetzlicher Körper entsteht, der nach seinen Eigenschaften allenfalls der erwartete Aminophenoläther sein konnte. Zinkstaub und Eisessig reduzierten den Methyläther stets zu Anthranol.

Ich versuchte nun, durch Umsetzung von 9-Bromanthron mit Ammoniak das Amidoanthron darzustellen, ähnlich wie Kurt H. Meyer[23]) durch hydrolytische Substitution aus Bromanthron das Oxanthron erhielt.

Die Reaktion verlief jedoch in anderer Richtung, indem durch das Ammoniak aus 2 Mol. Bromanthron (I) 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten wurde und sich 9-Bromdianthron (II) bildete. Der neue Körper geht beim Erhitzen für sich und in Lösung, besonders leicht bei Gegenwart von Kupferpulver, in Bianthron (III) über.

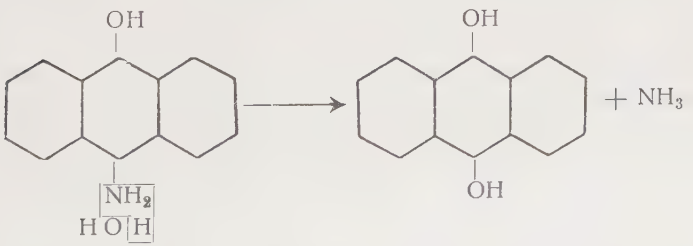
---

[18]) Ber. **33,** 3547 (1900).
[19]) Ber. **34,** 219 (1901).
[20]) Journ. Chem. Soc. **61,** 854 (1892).
[21]) Meisenheimer und Connerade, Ann. **330,** 133 (1904).
[22]) Ann. **330,** 133 u. f.
[23]) Ann **379,** 63 (1911).



Auch die Einwirkung von Ammoniak auf Dibromanthron, die zum Anthrachinonimin führen sollte, ergab nicht das gewünschte Resultat.

Ebenso verliefen die Reduktionsversuche mit Nitroanthron resultatlos. In der Kälte wirkte Zinkstaub auf die wässerige alkalische Nitroanthranollösung überhaupt nicht ein. Erst bei 70° setzte eine lebhafte Reduktion ein, die aber stets zum Anthrahydrochinon führte. Vermutlich wird das jedenfalls primär entstandene Aminoanthranol bei der verhältnismäßig hohen Reduktionstemperatur sofort zum Anthrahydrochinon verseift.



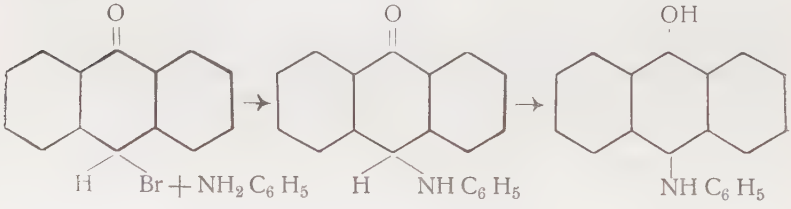
Die Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig führte zum Anthron. Dagegen ließ sich das p-Amidoanthranol, wenn auch in unreinem Zustande, durch Reduktion des von Kauf-

ler und Suchanek[24]) beschriebenen Benzolazoanthranols mit Zinkstaub in alkoholischer Natronlauge erhalten. Reduziert man in der Kälte — möglichst unter Ausschluß von atmosphärischem Sauerstoff — so erhält man ein Produkt, das sich orangefarben in wässerigem Alkali auflöst und aus der alkalischen Lösung durch Säuren in gelben Flocken gefällt wird, die in Lösung sehr starke grüne Fluoreszenz zeigen. Es besteht zu etwa $^2/_3$ aus dem gesuchten p-Amidoanthranol. Säuren spalten es sehr leicht in Anthrahydrochinon und Ammoniak.

Die Versuche, den Körper rein zu isolieren, wurden schließlich aufgegeben, da es gelang, das p-Anilidoanthron und sein Desmotropes darzustellen und an ihnen die Eigenschaften dieser Körperklasse zu studieren.

p-Anilidoanthron und p-Anilidoanthranol.

p-Anilidoanthron entsteht durch Umsetzung von Bromanthron mit Anilin. Mit alkoholischem Kali geht es in das desmotrope p-Anilidoanthranol über.



Das Keton ist schwach gelbstichig; seine frischen Lösungen fluoreszieren nicht. Beim Erwärmen tritt unter Isomerisation zum Enol eine intensive gelbgrüne Fluoreszenz auf und die Lösungen färben sich gelb bis orange. Das reine Enol ist braunrot, seine Lösungen fluoreszieren stark gelbgrün. In Alkali löst es sich mit orangeroter Farbe. Es ist sehr empfindlich gegen Halogen und gegen Luftsauerstoff. Die Umlagerungsgeschwindigkeit in alkoholischer Lösung wird

[24]) Ber. **40,** 518 (1907).

durch eine Spur Salzsäure oder Natriumacetat sehr erhöht. Beide Katalysatoren führen nach kurzer Zeit das Maximum der Fluoreszenz — das Gleichgewicht — herbei, das sich sonst erst nach längerem Kochen einstellt. Durch den Eintritt des Anilinrestes wird das desmotrope Gleichgewicht außerordentlich zu Gunsten des Enols verschoben. Die Fluoreszenz der frischen Enollösung geht beim Aufkochen und auf Zusatz von Katalysatoren daher nur wenig zurück. Nur in Eisessig scheint auch hier die Ketonform stark begünstigt zu sein.

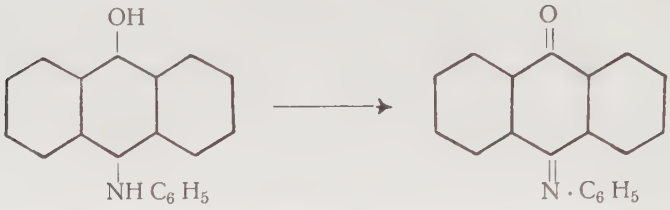
Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Eisessig lagern rasch um, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff langsam. In Benzol und Benzin konnte nach 10 Tagen noch keine merkliche Umlagerung konstatiert werden.

Es wurden nun Versuche angestellt, colorimetrisch die Umlagerungsreaktionen zu verfolgen, um so in ähnlicher Weise die Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum zur Gleichgewichtsbestimmung zu verwerten, wie es Hantzsch[25]) bei der ultravioletten Absorption des Acetessigesters getan hat. Die Versuche ergaben jedoch nur sehr ungenaue Werte, da sich zu leicht durch Oxydation das tieffarbige Anthrachinonanil bildet. Auch die Titriermethode mit Brom versagte, da stets wechselnde, in keinem Verhältnis zu theoretischen Überlegungen stehende Mengen Brom verbraucht wurden. Vermutlich wird beim Titrieren durch den entstehenden Bromwasserstoff Anilin abgespalten, das dann ebenfalls Brom aufnimmt. Die colorimetrischen Messungen ergaben vom Keton und vom Enol aus für die alkoholische Lösung das Gleichgewicht zu ca. 80 % Enol. Die Anilidogruppe scheint also einen stark enolisierenden Einfluß auszuüben. Die Umlagerungsgeschwindigkeit dagegen erscheint herabgesetzt. Dadurch ist es möglich, das Enol zu isolieren und verhältnismäßig lange als solches aufzubewahren, ohne daß es sich wie die anderen Anthranole in die Ketonform rückisomerisiert.

---

[25]) Ber. **43,** 3049 (1910).

Das oben erwähnte Anthrachinonanil entsteht außerordentlich leicht aus dem Anilidoanthranol durch Luftsauerstoff oder andere Oxydationsmittel.



Es ist intensiv rot gefärbt und bildet blutrote Lösungen, während merkwürdigerweise das Anthrachinondianil nur gelb ist.[26])

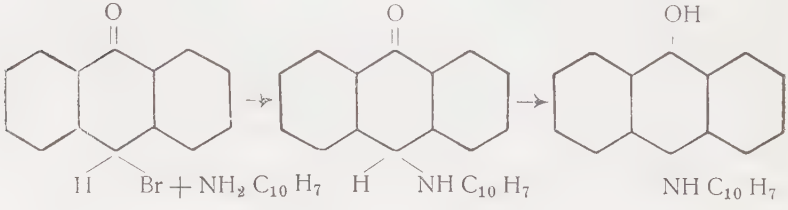
Zum Beweise der Konstitution stellte ich das Anthrachinonanil auch direkt aus Dibromanthron und Anilin dar.

Beim Benzoylieren in Pyridin mit Benzoylchlorid erhielt ich den gelben Sauerstoffbenzoylester, der schwach blaugrün fluoresziert. Die Acetylierung mit Acetylchlorid in Pyridin lieferte keine einheitlichen Produkte.

Die Amidogruppe scheint sehr schwer acylierbar zu sein, vermutlich wegen der sterischen Hinderung.

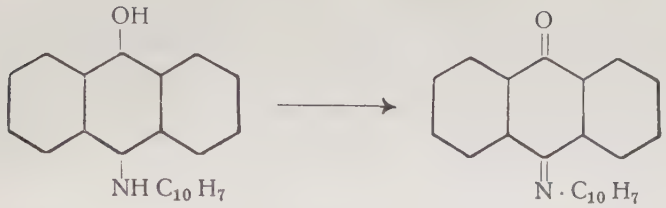
Läßt man andere Amine auf Bromanthron einwirken, so kann man zu anderen substituierten Aminoanthronen und ihren Desmotropen gelangen.

Ich stellte noch die Derivate des β-Naphtylamins dar, um den Einfluß des größeren Moleküls auf die Desmotropie zu prüfen. Das Enol ist hier sehr dunkel, fast schwarz gefärbt, das Keton gelb. Im übrigen besitzen sie ganz die analogen Eigenschaften der Anilidoderivate.



[26]) Kurt H. Meyer und K. Zahn, Ann. **396**, 178 (1913).

Das β-Naphtylaminoanthranol geht ebenfalls leicht durch Oxydation in das Imin über.



Anthrachinon - β - naphtylimid

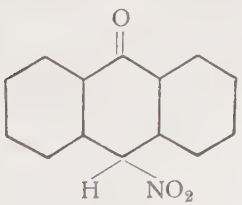
Das letztere ist dunkelrot gefärbt und liefert beim Verküpen wieder das Anthranolderivat.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren in alkoholischer oder essigsaurer Lösung werden alle Amidoderivate in das Amin und in Anthrahydrochinon gespalten. Im Flavanthren dagegen, das die gleiche Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff besitzt, ist sie viel fester. Offenbar wird sie hier durch die Bindung der anderen Kerne untereinander verstärkt.

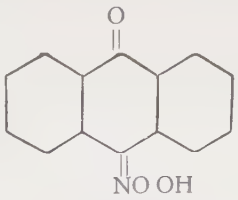
5. Nitroanthron und Nitroanthranol.

Wie schon Meisenheimer[27]) gezeigt hat, läßt sich das farblose Nitroanthron durch Lösen in heißem Alkali und Ausfällen mit Säuren in eine isomere rote, alkalilösliche Form — das „Isonitroanthron" — verwandeln. Die rote Form ist sehr labil und lagert sich beim Erwärmen in die farblose, in der Kälte alkaliunlösliche Form um.

Meisenheimer nimmt an, daß es sich hier um eine Isomerie zwischen Nitro- und Isonitrokörper handle:



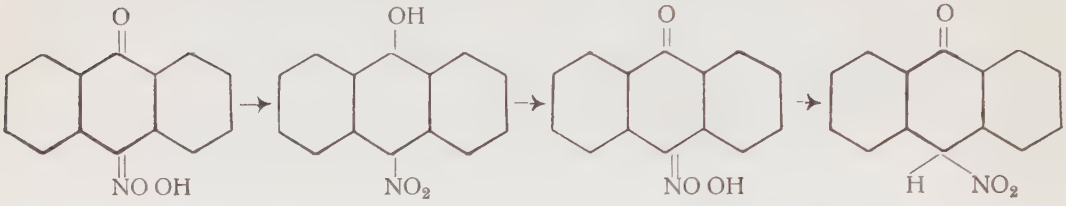
Nitroanthron



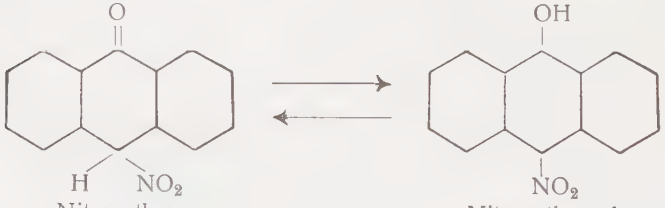
Isonitroanthron
(aci-Nitroanthron)

[27]) Ann. **330**, 177 (1904).

Hantzsch und Korczynski[28]) beschreiben noch ein drittes, gelbes, äußerst labiles Isomeres des Nitroanthrons, das sie als Nitroanthranol ansprechen. Sie nehmen an, daß in der alkalischen Lösung das aci-Nitroanthron vorhanden ist, das beim Ansäuern, Ausäthern und Abdampfen in Nitroanthranol übergeht. Dieses verwandelt sich schon bei tiefer Temperatur plötzlich wieder in aci-Nitroanthron, das dann langsam farbloses Nitroanthron bildet.



Das gelbe Isomere ließ sich jedoch bis jetzt trotz sorgfältigen Arbeitens nicht erhalten; auch dürfte es wohl ganz ausgeschlossen sein, daß der plötzliche Übergang der gelben in die rote Form eine Isomerisation zwischen der Anthranol- und der Aciform darstellt, da alle diese Umlagerungen meßbar langsam verlaufen. Vielmehr wird es sich hier um Dimorphie handeln, wofür die Beobachtung spricht, daß die gelbe und die rote Form identische Lösungen bilden. Nach meiner Ansicht handelt es sich bei den beiden Nitroanthronen um die gleiche Isomerie wie bei allen übrigen Derivaten des Anthrons. Die rote Form, die Isonitroform Meisenheimers, ist als Nitroanthranol zu formulieren, während das farblose die Ketonform des Nitroanthrons darstellt.



Nitroanthron — Nitroanthranol

[28]) Ber. **42**, 1216 (1909).

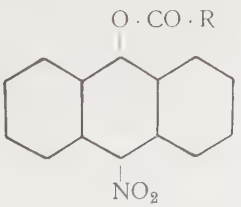
Für diese Auffassung spricht die völlige Analogie der Reaktionen des Nitroanthrons mit denen der übrigen Anthrone. Hier wie dort stellen sich in Lösungen Gleichgewichte zwischen Keton- und Enolform ein; auch hier ist die Enolform gefärbt, nur daß durch die Nitrogruppe die Farbe mehr nach Rot verschoben erscheint. Das Nitroanthranol reagiert wie alle Enole mit Brom und mit Oxydationsmitteln.

Daß die gelbe Lösung des Nitroanthranols nicht fluoresziert, ist nach den Darlegungen Kauffmanns[29]) über den fluoreszenzhemmenden Einfluß der Nitrogruppe erklärlich.

„Die Nitrogruppe steht der Fluoreszenz immer im Wege, höchstens dann nicht, wenn sie in einen unwesentlichen Teil des Moleküls eingefügt ist. Mit diesem Umstande hängt es zusammen, daß Nitrokörper höchst selten fluoreszieren.“[30])

Meisenheimer stützt seine Ansicht unter anderem auch darauf, daß es nicht gelang, Acylverbindungen des Nitroanthranols herzustellen. Allerdings lassen sich die alkalischen Lösungen des Nitroanthrons nicht acylieren; doch erhält man leicht die Acylverbindungen durch Acylieren der Pyridinlösungen mit Säurechloriden. In der Pyridinlösung ist, wie ihre rote Farbe zeigt, das Enol vorhanden. Verdünnte Salzsäure fällt es daraus in roten Flocken.

Man kann daraus schließen, daß in der Pyridinlösung das rote Enol und nicht das farblose Keton acyliert wird und somit das Enol die gleiche Konstitution besitzt wie die Acylkörper. Diese haben nun zweifellos die Formel



[29]) „Fluoreszenz und Konstitution“ Ahrens, Sammlung Bd. **11**, 80.
[30]) Kauffmann, loc. cit.

und daher dürfte wahrscheinlich auch dem Enol die Formel des „Nitroanthranols“ und nicht des aci-Nitroanthrons zukommen. Hierfür spricht auch die intensiv gelbe Farbe der Acylverbindungen. Ebenso wie sich von dem rotbraunen Anilidoanthranol gelbe Acylverbindungen herleiten, so entsprechen dem roten Nitroanthranol auch ein gelbes Acetat und Benzoat.

Die Titration mit Brom ist beim Nitroanthron verhältnismäßig einfach. Man titriert die gelbe Gleichgewichtslösung bis zur Entfärbung. Die verschiedenen Bestimmungen ergaben den Gleichgewichtswert von 3 % Enol. Die saure Nitrogruppe erhöht die Umlagerungsgeschwindigkeit stark und begünstigt die Ketonform. Wie schnell die Umlagerung erfolgt, zeigt sich schon daraus, daß beim Titrieren auf farblos fast augenblicklich wieder die gelbe Farbe auftritt, sich also sofort wieder ein neues Gleichgewicht einstellt.

B. Die Desmotropie der seitenkern-substituierten Derivate des Anthrons.

1. 1-Oxyanthron und 1-Oxyanthranol.

Phenole der Oxyanthracenreihe mit Hydroxylgruppen im Seitenkern sind schon früher erhalten worden, teils durch Reduktion der Oxyanthrachinone,[31]) teils über die Oxyphenylphtalide.[32])

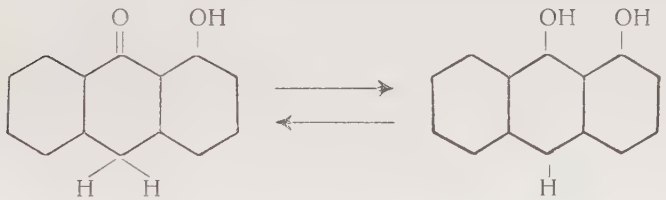
Im Beilstein finden sich verschiedene Widersprüche in Bezug auf die Nomenklatur dieser Körper. Liebermanns „α-Oxyanthranol“ (Smp. 202—206°) ist in Wirklichkeit das β-Oxyanthranol, das ich ebenfalls durch Reduktion von β-Oxyanthrachinon (Smp. 302°) erhielt, jedoch in essigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure. Über das wahre α-Oxyanthranol finden wir erst in der neuesten Patentliteratur nähere Angaben. So haben es die Höchster Farbwerke bei gemäßigter Reduktion des α-(Erythro-)Oxyanthrachinons

[31]) Liebermann, Ann. **212**, 24 (1882).
[32]) Bistrzycki, Yssel de Schepper, Ber. **31**, 2793 (1890).

erhalten.[33]) Nach der Beschreibung bildet es gelbe Kristalle vom Smp. 133—135°, die sich gelb in organischen Solventien lösen. Die gelbe alkalische Lösung ist luftoxydabel und färbt sich an der Luft rot. Ich erhielt durch Reduzieren des α-Oxyanthrachinons in Eisessig mit Zinn und Salzsäure die gleichen Kristalle, die ich jedoch als das α-Oxyanthron anspreche.

Die alkoholische Lösung fluoresziert zunächst nicht; doch tritt beim Kochen, besonders auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure, bald starke blaugrüne Fluoreszenz auf.

Die anfangs gelbe, wässerige alkalische Lösung geht beim Erwärmen in eine orangerote über und wird dann rasch an der Luft oxydiert. In dieser Form liegt der Körper nach meiner Ansicht als Enol vor:



α-Oxyanthron — α-Oxyanthranol

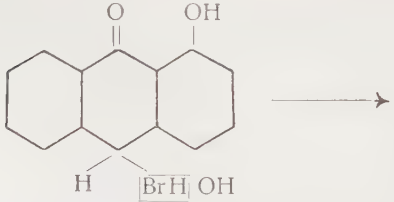
Versetzt man die alkalische Enollösung in der Kälte mit verdünnten Säuren, so fallen gelbe Flocken aus, aus denen sich aber durch Umkristallisieren das α-Oxyanthranol nicht gewinnen läßt. Durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in den Seitenkern ist die Ketonform außerordentlich begünstigt worden; auch in Lösung liegt das Gleichgewicht sehr nahe beim Anthron. In absolutem Alkohol fand ich durch Titration das Keton nur zu etwa 3 % enolisiert. Das Gleichgewicht ist also durch die Substitution im Kern von 11 % beim gewöhnlichen Anthron auf 3 % herabgedrückt.

---

[33]) Chem. Zentralbl. 1912 I 305.

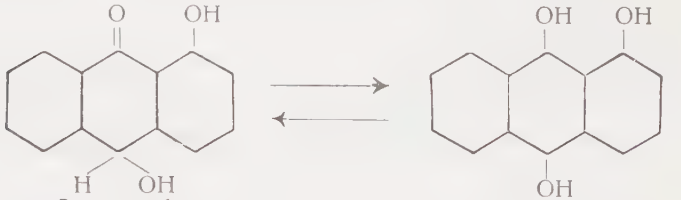
2. α-Oxy-oxanthron und α-Oxyanthrahydrochinon.

Nach dieser Erfahrung mußte auch die stark enolisierende Tendenz der p-ständigen Hydroxylgruppe des Oxanthrons durch Einführung einer weiteren Hydroxylgruppe in den Seitenkern stark herabgesetzt werden. Um das zu prüfen, versuchte ich das α-Oxy-oxanthron darzustellen. Diese primäre Reduktionsstufe des α-Oxyanthrachinons war bisher noch nicht bekannt. Auch das isomere α-Oxyanthrahydrochinon war noch nicht dargestellt worden. Ich versuchte nun, diesen Körper auf ähnlichem Wege zu erhalten, wie Kurt H. Meyer[34]) das einfache Oxanthron darstellte, nämlich über das entsprechende Bromanthron. Es gelang mir, durch Bromieren in Schwefelkohlenstoff das 1-Oxy-9-Bromanthron als gelben, in glänzenden Nadeln kristallisierenden Körper zu fassen. In Aceton läßt sich beim Kochen mit einigen Tropfen Wasser das Brom glatt durch Hydroxyl ersetzen.



1-Oxy-9-Bromanthron — 1-Oxy-9-Oxyanthron

Das neue Oxanthron bildet hellgelbe Nadeln, die sich gelb, aber ohne Fluoreszenz in Alkohol lösen. Beim Kochen und auf Zusatz einer Spur Salzsäure vertieft sich die gelbe Farbe und es tritt prachtvolle grüne Fluoreszenz — ein Beweis für die Umlagerung — auf.



α-Oxy-oxanthron — α-Oxyanthrahydrochinon

[34]) Ann. **379**, 63 (1911).

Das α-Oxyanthrahydrochinon läßt sich durch Verküpen der alkalischen Lösung des α-Oxyanthrachinons mit Zinkstaub und Ausfällen mit Säure in der Kälte gewinnen. Die grünen Flocken dieses Enols lösen sich mit hellbrauner Farbe und starker, gelbgrüner Fluoreszenz im Äther. Sie sind natürlich enorm luftempfindlich und man muß bei all diesen Operationen die Luft sorgfältig ausschließen. In Alkohol ist der Körper ebenfalls mit starker grüner Fluoreszenz leicht löslich; doch geht die Fluoreszenz sehr leicht zurück, teils durch Rückisomerisation, teils durch Oxydation zum α-Oxyanthrachinon. Das Gleichgewicht der alkoholischen Lösung konnte ich zu 9—10 % Enol bestimmen. Auch an diesem Körper läßt sich der stark enolisierungshemmende Einfluß der seitenständigen Hydroxylgruppe erkennen. Während Kurt H. Meyer das nicht substituierte Oxyanthron zu 97 % enolisiert fand, liegt hier das Gleichgewicht viel mehr zu Gunsten der Ketonform.

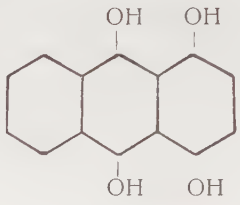
Ich versuchte auch die Desmotropieverhältnisse des β-substituierten Anthrons zu bestimmen. Das β-Oxyanthranol, das zuerst von Liebermann[35]) beschrieben ist, verhält sich ganz anders als das α-substituierte. Es bildet schon in der Kälte mit wässerigen Alkalien rote, luftempfindliche Lösungen und löst sich mit starker Fluoreszenz in Alkohol. Wahrscheinlich ist der feste Körper das Anthranolderivat, nicht wie bei den andern das Anthron. Versetzt man die alkoholische Lösung mit alkoholischem Alkali und säuert an, so wird die Fluoreszenz nicht erheblich vermehrt, trotzdem wir in diesem Falle in der Lösung das reine Enol annehmen dürfen. Das β-Oxyanthranol ist demnach wahrscheinlich schon von vornherein weitgehend enolisiert. Leider ließ sich das Gleichgewicht durch Titrieren mit Brom nicht feststellen, da die Fluoreszenz auch bei überschüssigem Bromzusatz nicht verschwand. Es scheint somit, als ob der Substituent in β-Stellung genau die entgegengesetzte Wirkung ausübt wie in o-Stellung.

---

[35]) Ann. **212**, 24 (1882).

3. 1-4-Dioxy-9-oxanthron und 1-4-Dioxyanthra hydrochinon.

Die Desmotropieverhältnisse der Chinizarinreduktionsprodukte sind bisher nicht näher untersucht worden. Auch hier durfte ich erwarten, eine Anthrondesmotropie wieder zu finden. Schon Liebermann[36]) erhielt bei der Reduktion des Chinizarins mit Jodwasserstoff und Phosphor gelbe Nadeln von der Formel $C_{14}H_{10}O_4$, die er als Chinizarinhydür bezeichnete und als Chinizarinhydrochinon formulierte:



Später findet sich in einem Patent der Elberfelder Farbwerke[37]) ein Verfahren zur Darstellung von Leukochinizarin aus Purpurin. Der Liebermannsche Körper wird hier als Leukochinizarin II bezeichnet. Er löst sich mit braungelber Farbe in wässerigen Alkalien. Beim Erwärmen geht die hellbraune Farbe in die rote der Chinizarinküpe über. Gleichzeitig wird die Lösung enorm luftempfindlich und geht rasch in die blaue des Chinizarins über.

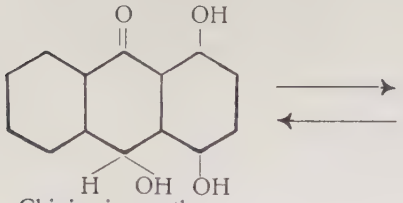
Das Leukochinizarin II stellt zweifellos den Reaktionen nach das Oxanthron des Chinizarins und nicht das Hydrochinon dar. Gegen die Liebermannsche Formel spricht außer der hellen Farbe des Körpers vor allem die auffallende Beständigkeit seiner kalten alkalischen Lösung gegen Sauerstoff. Als Hydrochinon müßte es sich sofort mit der Farbe der Chinizarinküpe lösen und sich momentan zu Chinizarin oxydieren.

Wohl aber läßt sich das gelbe Oxanthron in das entsprechende Enol überführen entweder durch Erhitzen der

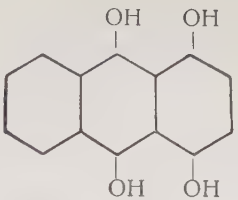
---

[36]) Ber. **10,** 606 (1877).
[37]) Friedländer, IV, 322.

verdünnten alkalischen Lösung oder mit dem stark enolisierenden alkoholischen Kali in der Kälte.



Chinizarinoxanthron.
1-4-Dioxy-9-oxanthron.



Chinizarinhydrochinon.
1-4-Dioxyanthrahydrochinon.
Leuko-Chinizarin.

Säuert man die hellbraune Oxanthronlösung in der Kälte an, so erhält man das Oxanthron unverändert zurück. Anders bei der erwähnten roten Lösung. Diese liefert, wenn man die Luft nicht fern hält, stets Chinizarin.

Ich habe nun unter sorgfältigem Ausschluß von Luft das isomere Enol dargestellt. So erhielt ich braune Flocken, die sich sofort in der Kälte in wässerigen Alkalien mit roter Farbe lösen und momentan an der Luft oxydiert werden. In Äther und Alkohol lösen sich die braunen Flocken mit gelber bis roter Farbe und starker grüner Fluoreszenz. Fügt man zur alkoholischen Lösung einige Tropfen Bromlösung hinzu, so verschwindet die starke grüne Fluoreszenz; die Lösung wird hellgelbrot und es scheiden sich rote Nadeln von Chinizarin aus.

Das Enol wandelt sich außerordentlich leicht und beim Aufbewahren im Exsikkator von selbst in das beständige Keton um.

Da schon das Oxanthron infolge des fluorogenen Chinizarinkomplexes bläuliche Fluoreszenz besitzt, so ließ sich die Titrationsmethode zur Bestimmung des Gleichgewichtes nicht anwenden. Aus allen Reaktionen geht aber hervor, daß das Gleichgewicht sehr nahe am Keton liegen muß, in das sich das Enol ja auch mit der größten Leichtigkeit umlagert.

4. Über Leukopurpurin.

In der oben erwähnten Patentschrift[38]) ist noch ein weiteres Reduktionsprodukt des Purpurins als Leukochinizarin I beschrieben, das unter dieser Bezeichnung in die chemische Literatur übergegangen ist. Die Analyse

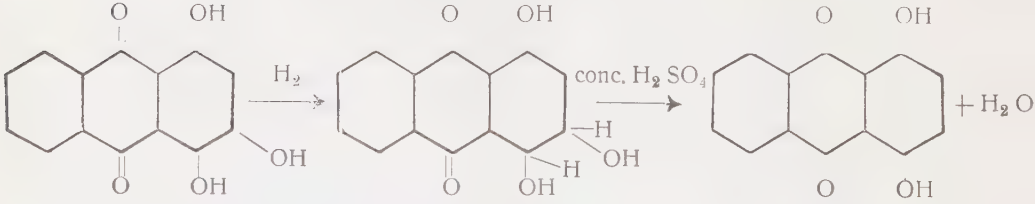
C = 65,11 und 65,08
H = 3,95 und 3,90

stimmt jedoch nur auf die Formel $C_{14}H_{10}O_5$, also auf ein Leukopurpurin.

Der gelbe, in Lösung bläulich fluoreszierende Körper wandelt sich in alkalischer Lösung bei Luftzutritt in Chinizarin um, ebenso seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

Es gelang mir, den beschriebenen Körper zu fassen, der die erste Reduktionsstufe des Purpurins darstellen würde und sich schon durch seinen höheren Schmelzpunkt sowie durch die Farbe seiner Lösung in konz. Schwefelsäure von dem eigentlichen Leukochinizarin unterscheidet. Die Analyse bestätigte die gefundenen Werte der Patentschrift.

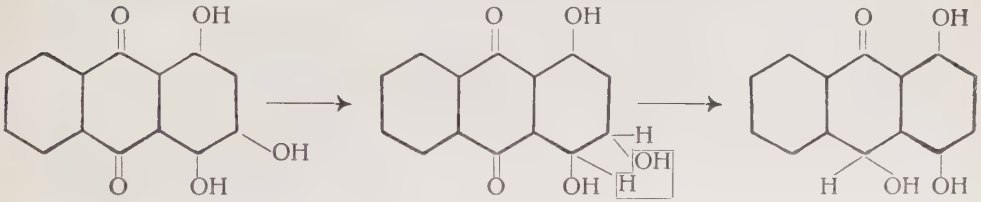
Der Körper besitzt zweifellos die Formel $C_{14}H_{10}O_5$, unterscheidet sich also vom Purpurin durch ein Mehr von 2 Wasserstoffatomen. Er ist dem Leukopurpurin isomer. Vermutlich stellt er ein hydriertes Purpurin dar, das durch Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung zwischen zwei benachbarten Hydroxylgruppen entstanden ist. Bei höherer Temperatur und in konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper dann zum Chinizarin anhydrisiert.



[38]) Friedländer, IV, 322.

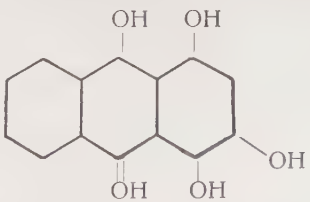
Daß der Vorgang der Chinizarinbildung aus dem obigen Körper keine Oxydation ist wie bei den echten Leukokörpern, sondern lediglich auf Wasserabspaltung beruht, erhellt daraus, daß diese Umwandlung auch bei Ausschluß von Sauerstoff gelingt. Löst man das „Leukochinizarin I" in ausgekochter verdünnter Natronlauge im Wasserstoffstrom, so tritt nach kurzer Zeit, rasch beim Erwärmen, Blaufärbung — also Chinizarinbildung — ein.

Wird bei der Reduktion des Purpurins die Menge des Zinkstaubes oder die Temperatur erhöht, so resultiert das eigentliche Leukochinizarin. Der ganze Vorgang formuliert sich folgendermaßen:



Purpurin — Leukochinizarin I — Leukochinizarin II

Das eigentliche Leukopurpurin von der Formel



Leukopurpurin

konnte ich nicht isolieren. Doch konnte ich feststellen, daß sich bei vorsichtigem Reduzieren in der Kälte zunächst ein echtes Leukopurpurin bildet, das dann sehr leicht weiter zum Leukochinizarin reduziert wird. Das Leukopurpurin wird durch Luftsauerstoff wieder zum Purpurin oxydiert. Vermutlich ist das Leukopurpurin als Enolform beständig, im Gegensatz zum Leukochinizarin; denn es gelang nicht, durch Umkristallisieren ein luftbeständiges Isomeres des Leukopurpurins zu erhalten.

C. Übersicht über die Desmotropieverhältnisse in der Anthronreihe.

Die folgende Tabelle möge einen zusammenfassenden Überblick über die Ergebnisse der Untersuchungen geben. Sie zeigt, wie durch Ersatz eines p-ständigen H-Atoms im Anthron das tautomere Gleichgewicht verschoben wird, entweder zugunsten der Ketonform durch die Nitrogruppe oder zugunsten der Enolform durch die Amido- und die Hydroxylgruppe.

Der stark enolisierende Einfluß des Hydroxyls in p-Stellung wird, wie der zweite Teil der Tabelle zeigt, durch Einführung von Hydroxylgruppen in die α-Stellung des Seitenkerns außerordentlich herabgesetzt.

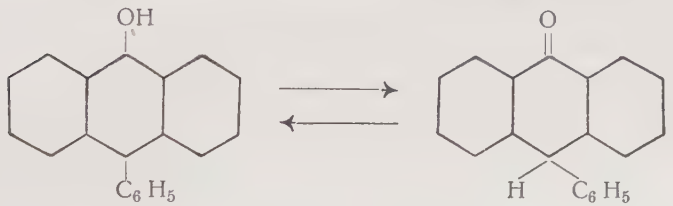
% Enolgehalt der Gleichgewichtslösungen

	Substanz	in abs. Alkohol	in Methyl-alk.	in Eisessig
p-substituiert	Nitroanthron	3		
	Anthron	11	10	1,3
	Phenylanthron	30		
	Methoxyanthron	ca. 40		
	Anilidoanthron	ca. 80		
	Oxanthron (9-Oxyanthron)	96		
kernsubstituiert	1-Oxyanthron	3		
	1-9-Dioxyanthron	10		
	1-4-9 Trioxyanthron	wenig enolisiert		
	2-Oxyanthranol	stark enolisiert		

Experimenteller Teil.

A. p-substituierte Derivate des Anthrons.

1. Phenylanthranol und Phenylanthron.

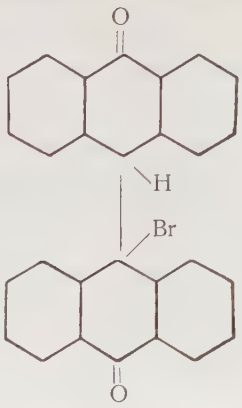


Phenylanthron, bisher als Phenylanthranol beschrieben, ist in reinem Zustande gelbstichig weiß und löst sich ohne Fluoreszenz in Lösungsmitteln. Beim Kochen, besonders auf Zusatz von Natriumacetat oder Salzsäure, tritt intensive grünlichblaue Fluoreszenz auf. Die frischen Lösungen des Phenylanthrons entfärben alkoholische Bromlösung nicht.

Zur Darstellung des Phenylanthranols wurde das Anthron in heißem, verdünntem wässerigen Alkali gelöst, mit Eis gekühlt, von Oxydationsprodukten filtriert und in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Der schwefelgelbe Niederschlag löst sich mit intensiver Fluoreszenz und hellgelber Farbe in den verschiedensten Lösungsmitteln; die Fluoreszenz geht, besonders beim Kochen, rasch zurück. Bei allen Versuchen, den Körper umzukristallisieren, wurde stets das farblose, nicht fluoreszierende Phenylanthron zurückerhalten. Das Phenylanthranol geht im Exsikkator bald wieder in Phenylanthron über.

2. Versuche zur Darstellung von 9-Amidoanthron.

9-Bromdianthron



In eine kaltgesättigte Lösung von 12 g Bromanthron in trockenem Benzol wird bis zur Sättigung Ammoniak eingeleitet, wobei sich Bromammonium ausscheidet, von dem abfiltriert wird. Man versetzt mit dem halben Volumen Gasolin; beim Stehen scheiden sich allmählich bernsteingelbe, glänzende Kristalle aus, die aus heißem Xylol umkristallisiert werden. Bei mehrfachem Umkristallisieren spaltet der Körper Bromwasserstoff ab, woraus sich auch die niederen Bromwerte der Analyse erklären.

Ausbeute 9 g. Schmelzpunkt 187°.

I. 0,2546 g gaben 0,0992 g AgBr.

II. 0,2863 g gaben 0,1115 g AgBr.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{28}H_{17}O_2Br$	I	II
Br.	17,18	16,58	16,58

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet der Körper unter lebhaftem Aufschäumen Bromwasserstoff ab. Der Rückstand wurde aus heißem Xylol umkristallisiert und als Bianthron[39]) identifiziert.

Am besten und fast quantitativ gelingt die Überführung in Bianthron durch Kochen der Xylollösung mit etwas Naturkupfer-C; die braune Farbe der Lösung schlägt beim Kochen

[39]) H. Meyer, Monatshefte 1909, 165.

in dunkelgrün um, und nach dem Abfiltrieren kristallisiert das Bianthron direkt aus. Schmelzpunkt 241°.

Bei Versuchen, durch Umsetzen von Dibromanthron mit Ammoniak das Anthrachinonimin zu erhalten, wurde, allerdings in schlechter Ausbeute, ebenfalls das 9-Bromdianthron gewonnen.

Reduktion des Benzolazoanthranols.

5 g Benzolazoanthranol und 30 g Zinkstaub wurden mit 20 ccm Alkohol übergossen und unter völligem Ausschluß von Sauerstoff in einer Stickstoffatmosphäre allmählich mit 30 ccm 20prozentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich, die tiefblaue Farbe des Benzolazoanthranols verschwindet und es tritt eine rein hellrote, in dünnen Schichten orangegelbe Farbe auf. Dann wurde unter Luftabschluß in eisgekühlte, verdünnte Essigsäure hineinfiltriert, wobei sich das Reaktionsprodukt in zitronengelben Flocken ausscheidet. Das abfiltrierte, ausgewaschene und auf Ton getrocknete Produkt ist rein gelb; es löst sich mit intensiv gelbgrüner Fluoreszenz in Äther, Alkohol usw. und ist mit orangegelber Farbe leicht löslich in Alkalien. Beim Kochen schlägt die gelbe Farbe allmählich in reines Rot um; beim Ansäuern fällt grünes Anthrahydrochinon aus. Durch Kochen mit Säuren entsteht ebenfalls Anthrahydrochinon. Die Darstellungsweise sowie die Eigenschaften des Körpers, die leichte Überführbarkeit in Anthrahydrochinon usw. beweisen, daß der Körper tatsächlich überwiegend aus Amidoanthranol besteht. Die Stickstoffbestimmung verschiedener Produkte zeigte, daß er zu etwa $^2/_3$ das gesuchte Produkt enthielt. Durch Umkristallisieren war der Körper nicht von beigemengtem Anthrachinon und Anthrahydrochinon zu befreien.

I.

0,1591 g gaben 6,6 ccm Stickgas bei 18° und 712 mm Druck.

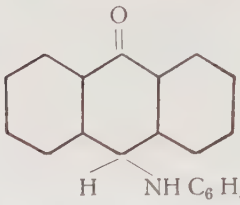
II.

0,2226 g gaben 8,8 ccm Stickgas bei 20° und 717 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{14}H_{11}NO$	I	II
N	6,70	4,5	4,4

3. Derivate des Amidoanthrons.

Anilidoanthron



12 g Bromanthron werden in trockenem Benzol gelöst und mit 10 g Anilin versetzt. Man erwärmt die Lösung, aus der sich sofort ein Niederschlag abscheidet, kurze Zeit auf dem Wasserbade und setzt dann viel Gasolin zu. Der Niederschlag wird abgesaugt, zum Entfernen des Anilinbromhydrates mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum aus Chloroform unter Gasolinzusatz umkristallisiert. Schwach gelbstichige, platte, verfilzte Nadeln; beginnt bei 146° zu sintern und sich rot zu färben; schmilzt bei 154 bis 156°; die Schmelze ist dunkelrot.

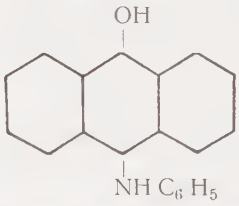
Anilidoanthron ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht — unter Isomerisation zum Anthranol — löslich. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, schwer in Ligroin.

0,1886 g gaben 0,5813 g CO_2 und 0,0949 g H_2O.

0,1724 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 18° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}ON$:	Gefunden:
C	84,17	84,06
H	5,30	5,63
N	4,91	5,19

Anilidoanthranol



Anilidoanthranol wird mit ziemlich viel kaltem Alkohol versetzt und die entsprechende Menge alkoholischen Kalis

zugefügt, wobei sich der Körper mit tieforangegelber Farbe löst. Man filtriert eventuell, säuert vorsichtig mit Eisessig an und fügt tropfenweise Wasser hinzu. Dabei fällt das Enol in glänzenden, dunkelrotbraunen Kristallen aus, die nach mehrmaligem Umfällen aus Alkohol-Wasser bei 155° schmelzen.

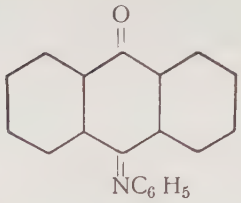
0,1764 g gaben 0,4547 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.
0,2372 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 22° und 709 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}ON$:	Gefunden:
C	84,17	84,37
H	5,30	4,99
N	4,91	5,00

Leicht löslich mit orangeroter Farbe und intensiver gelbgrüner Fluoreszenz in den meisten Solventien. Die Lösungen färben sich an der Luft rot und verlieren die Fluoreszenz; es entsteht dabei unter Oxydation Anthrachinonanil. Die Lösungen des Anilidoanthrons beginnen nach einiger Zeit zu fluoreszieren und sich gelb zu färben, die des Enols färben sich etwas heller. In Alkohol werden nach einigen Tagen beide Lösungen gleich tief gefärbt; sie enthalten dann, wie annähernde kolorimetrische Versuche zeigen, mehr als $^3/_4$ an Enol. Die Lösungen in Eisessig sind beim Gleichgewicht sehr hellgelb gefärbt, in ihnen ist also viel weniger Enol vorhanden. Das Gleichgewicht wird von beiden Isomeren aus in einigen Tagen erreicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Äther. Beim Abdunsten hinterlassen die Lösungen Gemenge beider Körper. In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sind beide Isomere sehr lange haltbar.

Durch Kochen mit verdünnten alkoholischen Säuren werden beide Isomere in Anthrachinon und Anilin gespalten. Diese Eigenschaft vereitelt auch eine genaue Titration; es bildet sich zu leicht freies Anilin, das selbst Brom verbraucht. Doch lassen die Titrationen im Verein mit der kolorimetrischen Bestimmung darauf schließen, daß sicher 80 % Enol oder mehr beim Gleichgewicht vorhanden sind.

Anthrachinonanil

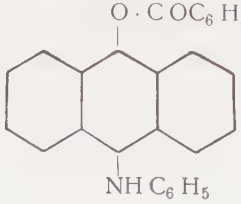


Anilidoanthron wird in alkoholischem Kali gelöst, mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Ferricyankalium in verdünntem Alkohol versetzt. Die sofort ausfallenden roten Flocken kristallisieren aus heißem Ligroin in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schmelzpunkt 123—124°. Leicht löslich mit tiefroter Farbe in den meisten Mitteln. Durch Verküpen mit alkalischer Hydrosulfitlösung entsteht Anilidoanthranol. Alkoholische Salzsäure spaltet rasch in Anthrachinon und Anilin.
0,1867 g gaben 0,5786 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.
0,1762 g gaben 7,9 ccm Stickgas bei 24° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}ON$:	Gefunden:
C	84,78	84,52
H	4,63	4,76
N	4,95	4,85

Um die Konstitution des Antrachinonanils sicher zu stellen, habe ich es auch aus Dibromanthron mit Anilin dargestellt. Dibromanthron wurde in Benzol gelöst, Anilin zugefügt, darauf mit Gasolin versetzt und nach 24 Stunden abgesaugt. Das Filtrat hinterläßt beim Eindunsten eine manchmal durch Schmieren verunreinigte Kristallmasse, die mit Alkohol verrieben, mit Gasolin gewaschen und schließlich nochmals aus Ligroin umkristallisiert wird. Schmelzpunkt 124°, Mischprobe 124°.

Anilidoanthranolbenzoat

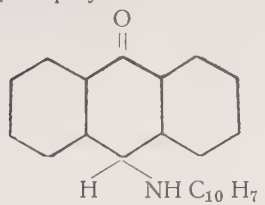


Anilidoanthron wird in Pyridin gelöst, vorsichtig unter Kühlung mit Benzoylchlorid versetzt und durchgemischt bis die Masse gelb und fest wird. Man knetet mit Sodalösung, dann mit verdünnter Salzsäure, schließlich mit verdünntem Alkohol durch, wobei die anfangs ölige Masse fest wird, und kristallisiert zweimal aus Chloroform-Gasolin um. Schöne, gelbe, blätterige Kristalle. Schmelzpunkt 226°. Löslich mit tiefgelber Farbe und geringer grünblauer Fluoreszenz in heißem Alkohol. Alkoholisches Kali verseift zu Anilidoanthranol.

0,2567 g gaben 8,3 ccm Stickgas bei 22° und 713 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{19}O_2N$:	Gefunden:
N	3,60	3,50

β-Napthylamido-anthron

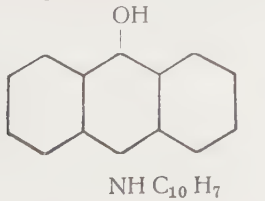


Aus Bromanthron und β-Naphtylamin in Benzol. Gelbe Nadeln aus Chloroform-Gasolin vom Schmelzpunkt 179 bis 180°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; in heißem Alkohol entsteht langsam das Enol, kenntlich an der gelbgrünen Fluoreszenz.

0,1642 g gaben 6,5 ccm Stickgas bei 20° und 716 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	4,18	4,33

β-Naphtylamido-anthranol

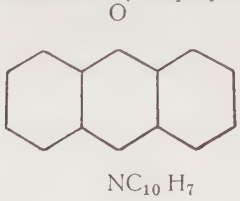


Aus dem Keton durch Lösen in alkalischem Kali und Fällen mit Säure (vergl. Anilidoanthranol). Blauschwarze Nadeln aus Essigester-Ligroin; Schmelzpunkt 187—188°. Die Lösungen sind tief orangegelb gefärbt und fluoreszieren gelbgrün.

0,2198 g gaben 8,0 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	4,18	3,98

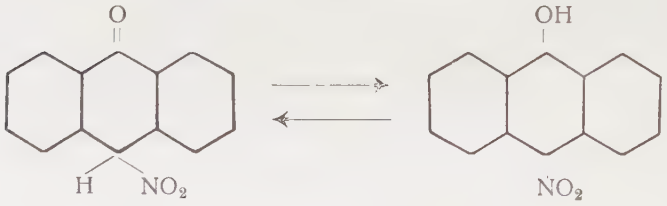
Anthrachinon-β-naphtylimid



$NC_{10}H_7$

Entsteht aus dem vorigen Körper durch Oxydation mit Ferricyankalium. Dunkelrote Kristalle aus Benzin. Schmelzpunkt 167—168°. Läßt sich zu dem vorigen Körper verküpen.

4. Nitroanthron und Nitroanthranol.



Darstellung von Nitroanthron.

Nitroanthron, das bisher nur durch Nitrieren von Anthracen in Isobutylalkohol in mäßiger Ausbeute zu erhalten war,[40]) habe ich auf folgende Weise gewonnen:

20 g Anthron werden in 300 ccm Eisessig gelöst und zu der auf 60° gehaltenen Lösung langsam unter Rühren eine

[40]) Meissenheimer und Connerade, Ann. **330**, 177 (1904).

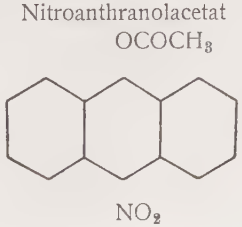
Lösung von 7 ccm rauchender Salpetersäure in 50 ccm Eisessig gefügt. Beim Abkühlen kristallisieren 15 g Nitroanthron in langen gelblich-weißen Nadeln aus, weitere 6 g kristallisieren aus der Mutterlauge auf Wasserzusatz. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin schmilzt der Körper bei 136—137°. Ausbeute 80 Prozent.

Durch Lösen in heißem Alkali und Fällen mit Säure in der Kälte erhält man das rote Nitroanthranol.

Nitroanthron ist in Lösung farblos und addiert kein Brom; Nitroanthranol in verdünnter Lösung ist gelb und wird durch Bromlösung momentan entfärbt. Bei längerem Kochen, namentlich auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure färbt sich die farblose Lösung des Nitroanthrons durch Bildung von Enol gelb, auf Zusatz von etwas Bromlösung verschwindet die Farbe, kehrt aber bald wieder, läßt sich wieder wegtitrieren und kehrt wieder. Der Umschlag beim Titrieren von gelb in farblos ist ganz scharf zu sehen und kann als Indikator benutzt werden.

In Pyridin löst sich Nitroanthron auch in der Kälte mit roter Farbe; durch eisgekühlte, verdünnte Salzsäure wird rotes Nitroanthranol gefällt.

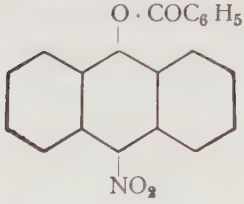
Nitroanthranolacetat



Aus Nitroanthron in stark gekühltem Pyridin durch langsames Zugeben von stark gekühltem Acetylchlorid. Aus Chloroform-Gasolin in zitronengelben, glänzenden Blättchen oder in langen, feinen Nadeln. Die Substanz sinkt bei 174° zusammen, wird wieder fest und schmilzt scharf bei 182°. 0,1671 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 19° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_4N$:	Gefunden:
N	4,98	5,00

Nitroanthranolbenzoat



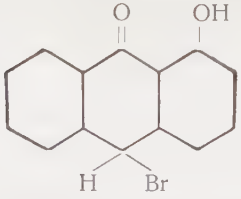
Aus Nitroanthron in Pyridin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Bernsteingelbe, monokline Prismen aus Chloroform-Gasolin, die senkrecht zur Symmetrieebene, parallel zu den langen Kanten auslöschen. Schmelzpunkt 238° unter Zersetzung; wenig löslich in Alkohol, mehr in Chloroform. Wässeriges Alkali ist wirkungslos, alkoholisches verseift zu Nitroanthranol.

0,1832 g gaben 0,4943 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.
0,1951 g gaben 7,0 ccm Stickgas bei 20° und 717 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
C	73,45	73,30
H	3,82	4,06
N	4,08	3,93

B. Im Seitenkern substituierte Derivate des Anthrons.

1. 1-Oxy-9-Bromanthron.



α-Oxyanthron wird in warmem Schwefelkohlenstoff gelöst und zu der eventuell filtrierten Lösung solange eine konzentrierte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zugesetzt, bis die Bromfarbe eben bestehen bleibt. Die ursprünglich gelbe Farbe der Oxyanthronlösung schlägt beim Bromieren

nach grün um, so daß das Auftreten der Bromfärbung recht gut zu erkennen ist. Man stellt die bromierte Lösung in Eis, worauf sich der Bromkörper in gelben Kristallen ausscheidet. Gießt man vorsichtig ab und verwendet die Mutterlauge zu neuen Bromierungen, so erhält man das α-Oxybromanthron in sehr guter Ausbeute.

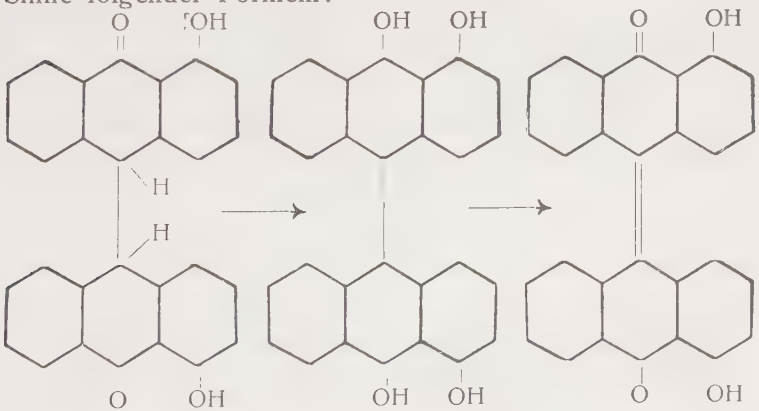
Aus Benzin in großen gelben, glänzenden, strahlig vereinigten Nadeln. Von 130° ab sintern die Kristalle zu einer schwarzen Masse zusammen; Schmelzpunkt 273° unter Zersetzung.

0,2120 g gaben 0,0993 g AgBr.

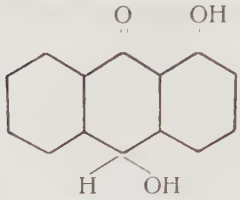
	Berechnet für $C_{14}H_9O_2Br$:	Gefunden:
Br	27,65	26,91

Der Körper spaltet leicht Bromwasserstoff ab, daher der niedrige Bromwert der Analyse. Beim Kochen der Xylollösung mit Kupferpulver konnte ein bromfreier Körper erhalten werden, der in hellgelben, platten Prismen von rhombischem Querschnitt kristallisiert. Schmelzpunkt nach vorhergehendem Sintern bei 188—189°. In fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Alkalien in der Wärme löslich mit tiefgelber Farbe, die beim Schütteln an der Luft oder auf Zusatz eines Tropfens Ferricyankalilösung rasch dunkelbraun wird. Auf Zusatz von Zinkstaub kehrt die ursprüngliche Farbe wieder.

Vermutlich liegen hier Derivate des Dianthrons vor im Sinne folgender Formeln:



2. 1-Oxy-9-Oxanthron.



1 g 1-Oxy-9-Bromanthron wird in 10 ccm Aceton, das mit 2 ccm Wasser verdünnt ist, kürzere Zeit gekocht. Die grünliche Farbe der Lösung geht in ein gelbliches Orange über. Nun versetzt man vorsichtig mit Wasser bis Trübung eintritt. Beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab kristallisiert das 1-Oxy-9-Oxanthron in hellgelben Nadeln aus, die sich in der Kälte in den meisten Lösungsmitteln schwer lösen. Aus Benzin in prachtvollen, tiefgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 135—137°.

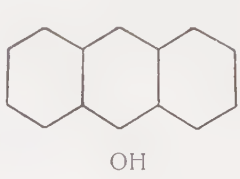
0,1630 g gaben 0,4458 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$:	Gefunden:
C	74,34	74,59
H	4,43	4,67

Kocht man eine Probe des Oxanthrons in Alkohol mit 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure, so wird die hellgelbe Farbe der Lösung vertieft und es tritt prachtvolle blaugrüne Fluoreszenz auf, ein Zeichen der teilweisen Umlagerung in das Enol.

Das Oxanthron löst sich mit tief gelbroter Farbe in verdünnten wässerigen Alkalien. Beim Kochen geht die Farbe in ein dunkles, braunstichiges Rot über. Die Lösung ist jetzt luftempfindlich und gibt beim Schütteln an der Luft die bläulichrote Farbe des α-Oxyanthrachinonsalzes. Alkoholisches Alkali löst sofort mit der Farbe des Enols.

α-Oxy-anthrahydrochinon



5 g α-Oxyanthrachinon werden in einem Überschuß verdünnter, wässeriger Natronlauge gelöst und in der Wärme mit ca. 10 g Zinkstaub verküpt. Die rasch gekühlte Küpe gießt man in einen mit Kohlensäure gefülltem Scheidetrichter in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure; hierbei und während der folgenden Operationen arbeitet man ständig im Kohlensäurestrom, um Oxydationen durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Die ausgeschiedenen dunkelgrünen Flocken werden ausgeäthert; die olivbraune, stark grün fluoreszierende Ätherlösung wird mehrfach mit Wasser ausgewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum über Schwefelsäure abgedunstet. So erhält man dunkelolivgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 204—206°. Beim Erhitzen tritt Gelbfärbung ein, wahrscheinlich durch teilweise Umlagerung in das Oxanthron.

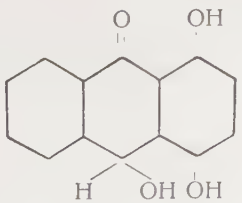
Die Analyse dieses äußerst oxydablen Körpers ergab zu niedrige Werte für Wasserstoff. Vermutlich war ein Teil trotz der Vorsichtsmaßregeln bereits oxydiert.

0,1448 g gaben 0,3951 g CO_2 und 0,0515 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$:	Gefunden:
C	74,34	74,42
H	4,43	3,98

Der Körper isomerisiert sich rasch zurück. Alkoholische Lösungen verlieren rasch, besonders auf Zusatz von Katalysatoren, die Fluoreszenz.

3. 1-4-Dioxy-9-Oxanthron („Leukochinizarin II“).



10 g Chinizarin werden in 75 ccm Eisessig mit 10 g Zinn unter Rückfluß gekocht und im Laufe von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden

portionsweise 25 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt. Das Chinizarin geht nach und nach in Lösung, deren Farbe schließlich durchsichtig gelb, in dicken Schichten orange wird. Auf Zusatz von 20 ccm kochendem Wasser zur abfiltrierten Eisessiglösung kristallisieren sofort 9 g gelber Nadeln aus, so daß die ganze Masse breiig erstarrt. Schmelzpunkt aus Benzin 157—158° nach vorhergehendem Weichwerden. (Friedländer IV, 322: Schmp. 150°).

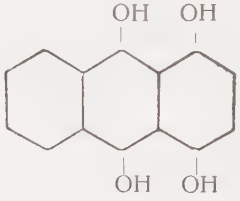
0,1468 g gaben 0,3749 g CO_2 und 0,0605 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	69,39	69,65
H	4,16	4,61

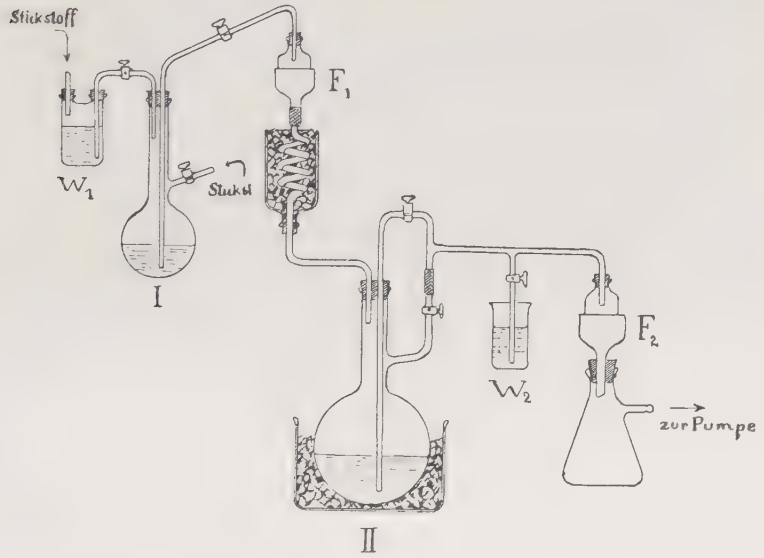
Löslich in Alkohol mit gelber Farbe und starker blauer Fluoreszenz. Kocht man die Lösung mit einer Spur Salzsäure, so vertieft sich die gelbe Farbe und die Fluoreszenz geht ins Grünliche über. Mit 20prozentigem wässerigen Alkali entsteht in der Kälte eine gelbbraune Lösung, die durchaus luftbeständig ist. Erwärmt man aber die Lösung, so geht die bräunliche Farbe in ein leuchtendes Rot über und die Lösung wird enorm luftempfindlich. Es bildet sich sofort das blauviolette Chinizarinsalz.

Bemerkenswert ist die Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung der alkalischen Lösung. In sehr stark verdünnter Natronlauge geht die braune Farbe des Oxanthrons auch in der Kälte rasch in die rote des Enols über, das dann an der Luft augenblicklich zum Chinizarin oxydiert wird.

1-4-Dioxyanthrahydrochinon
(Leukochinizarin)



Damit die Darstellung des enorm oxydabeln Präparates gelingt, ist es erforderlich, den Luftsauerstoff während der folgenden Operationen fernzuhalten. Ich bediente mich dabei des folgenden Apparates, den ich nach einer Apparatur von Steinkopf[41]) für meine Zwecke modifizierte. Auch für die Darstellung des Amidoanthranols leistete mir diese Versuchsanordnung gute Dienste. Ich arbeitete in einer Atmosphäre von Stickstoff, der durch Leiten über glühendes Kupfer ganz sauerstoffrei gemacht wurde, unter einem Überdruck von etwa einer halben Atmosphäre.



Im Kolben I werden 3 g Chinizarinoxanthron mit der entsprechenden Menge 10prozentiger ausgekochter Natronlauge gekocht bis alles in das isomere Chinizarinhydrochinon umgewandelt ist. Dann drückt man die rote Lösung durch das Filter F_1 (Nutsche, auf die der obere Teil einer abgesprengten Flasche von passendem Durchmesser, mit Gummi gedichtet, befestigt ist) und spült aus der Woulffschen Flasche W_1 mit ausgekochtem Wasser nach. Die durch die folgende Kühlschlange in Kältemischung rasch gekühlte Lö-

[41]) Ber. **40** I 402 (1907).

sung fließt in den Kolben II, der in einer Kältemischung steht und ausgekochte 10prozentige Schwefelsäure enthält. Das Hydrochinon fällt in braunen Flocken aus, die im Stickstoffstrom weiter auf das Filter F_2 gedrückt und unter Saugen an der Pumpe aus W_2 mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen werden. Dann preßt man schnell in einem geräumigen, mit CO_2 gefüllten Filtrierstutzen auf Ton ab und trocknet in einem mit CO_2 gefüllten Exsikkator im Vakuum über Schwefelsäure. Der braune Körper löst sich sofort in wässerigen Alkalien mit leuchtend roter Farbe und wird momentan zu Chinizarin oxydiert. Es gelingt nicht, ihn umzukristallisieren, da er sich hierbei — sowie schon beim Aufbewahren im Exsikkator von selbst — in das stabilere Keton umlagert. Die getrockneten braunen Flocken schmolzen bei 131—136°.

Fügt man zu der stark grün fluoreszierenden alkoholischen Lösung des Enols einige Tropfen alkoholischer Bromlösung zu, so verschwindet die grüne Fluoreszenz, die Lösung wird gelbrot und bläulich fluoreszierend und es fallen rote Nadeln aus, die sich durch Schmelzpunkt (aus Benzin 198°) und Mischprobe (198 bis 199°) als Chinizarin erweisen.

Das Enol färbt sich im Exsikkator zuweilen rot durch oberflächliche, spurenweise Oxydation zum Chinizarin. Auch beim Umkristallisieren, wobei sich das Enol stets in das stabilere Oxanthron umlagert, erhält man rotgefärbte Nadeln. Die gleichen Kristalle erhält man, wenn man das gelbe Oxanthron mit einer Spur Chinizarin zusammen umkristallisiert.

Besonders rasch erfolgt die Umlagerung des Enols in das Keton in alkalischer Lösung auf Zusatz einer Spur ätherischer Salzsäure. Kocht man eine solche Lösung des Enols, so wird die tiefrote Farbe rasch heller und die starke grüne Fluoreszenz geht zurück. Beim Erkalten fallen rote Nadeln des Leukochinizarins aus, die in Alkohol viel schwerer löslich sind als das isomere Enol. Schmelzpunkt 142—145°. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit reinem gelben Oxanthron liegt in der Mitte.

Reduktion des Leukochinizarins.

Fügt man zu einer Lösung des Leukochinizarins in Eisessig in der Wärme überschüssigen Zinkstaub und etwas konzentrierte Salzsäure hinzu, so wird die anfangs gelbe Lösung dunkelrot. Beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser scheiden sich intensiv gelb gefärbte Flocken aus, die sich mit orangeroter Farbe in Alkali lösen. Beim Kochen schlägt die Farbe in dunkelrot um, und die Lösung wird luftempfindlich. Die Farbe der Lösung erinnert lebhaft an die der Küpe des α-Oxyanthrachinons. Wie diese, färbt sie sich an der Luft blaustichig rot.

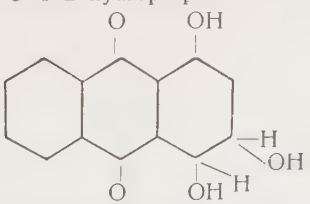
Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist unscharf. Bei etwa 135° beginnt die Substanz zu sintern; eine Probe aus Aceton schmolz bei 135—145°. Der Körper war selbst nach mehrmaligem Behandeln mit Tierkohle nicht zur Kristallisation zu bringen und zeigte stets unscharfe Schmelzpunkte.

Vermutlich besteht er aus wechselnden Gemischen von α-Oxyanthron und α-Oxyoxanthron. Jedenfalls ist eine Hydroxylgruppe des Chinizarinkomplexes reduziert, denn auch nach der Oxydation der alkalischen Lösung zeigte das Spektrum keine Chinizarinabsorption mehr.

Derselbe Körper läßt sich auch durch direkte Reduktion des Chinizarins mit einem Überschuß von Zinkstaub in Eisessig bei längerem Kochen erhalten.

4. Versuche zur Darstellung des Leukopurpurins

3-4-Dihydropurpurin



Nach der Patentschrift[42]) werden 10 g fein gepulvertes Purpurin in 60 g Eisessig suspendiert und bei 70° portions-

[42]) Friedländer, IV. 322.

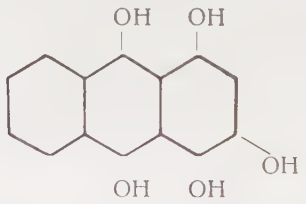
weise 5 g Zinkstaub eingerührt. Nur ein kleiner Teil des Purpurins ging mit rotgelber Farbe in Lösung. Nach dem Abfiltrieren wurde durch Ausfällen mit Wasser der beschriebene orangegelbe Körper in sehr geringer Ausbeute erhalten. Der Körper bildet bläulich fluoreszierende rote Lösungen. Die gelbrote alkalische Lösung wird bald blau infolge der Chinizarinbildung. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotgelb und bildet rasch Chinizarin. Die Farbe der Schwefelsäurelösung unterscheidet sich deutlich von der grünstichig gelben des eigentlichen Leukochinizarins. Zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert, bildet der Körper orangerote, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 162—163°.

0,1237 g gaben 0,2950 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5$:	Gefunden:
C	65,09	65,00
H	3,91	4,10

Eine Probe 3-4-Dihydropurpurin (Leukochinizarin I) wird im Wasserstoffstrom in ausgekochter verdünnter Natronlauge gelöst. Schon in der Kälte — fast augenblicklich in der Wärme — tritt die blaue Farbe des Chinizarinsalzes auf.

Leukopurpurin



Versetzt man eine Suspension von fein gepulvertem Purpurin in Eisessig in der Kälte mit Zinkstaub, so geht das Purpurin mit hellgrünlich-gelber Farbe in Lösung. Durch den Luftsauerstoff wird diese erste Reduktionsstufe des Purpurins sofort reoxydiert, und es bildet sich beim Schütteln der tiefrote Zinklack des Purpurins, den man auch erhält, wenn man Purpurin in Eisessig mit Zinkacetat versetzt.

Eine Probe Purpurin wurde schnell reduziert und abfiltriert, dann zur Rückoxydation der Leukostufe eine Zeitlang Luft durchgeleitet und zur Zersetzung des Zinklacks mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Aus der tiefroten Lösung fallen mit heißem Wasser gelbliche, später rote Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 252—253° schmelzen. Mischprobe mit Purpurin (Schmelzpunkt 258—260°) schmolz bei 253—258°.

Reduziert man auch nur einige Augenblicke länger oder in der Wärme, so erhält man stets Gemische aus Leukochinizarin und Leukopurpurin, die natürlich beim Oxydieren dann auch Chinizarin aufweisen. Durch längere Reduktion erhält man, in Übereinstimmung mit der erwähnten Patentschrift, Leukochinizarin II.

C. Titration von Gleichgewichtslösungen.

Es wurden 0,1 bis 0,2 g Substanz in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Eine gleiche Probe wurde mit alkoholischem Alkali in das Enol verwandelt und sofort mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Beide Lösungen wurden dann ca. 5 Stunden unter Rückfluß gekocht und am nächsten Tag titriert. Luftempfindliche Substanzen wurden im Kohlensäurestrom am Rückflußkühler gekocht.

Die alkoholische Bromlösung wurde sofort vor und nach der Titration eingestellt. Als Lichtquelle diente der Lichtbogen zwischen Eisenelektroden, der abgeblendet war und dessen Licht durch eine Linse von 1 cm Durchmesser in einem scharf begrenzten Kegel in die Lösung fiel.

I. Das Gleichgewicht des Anthrons.

a) Titration der reinen Enollösung:

Lösungsmittel:	g Substanz	ccm n/10 Br	% Enol
absolut. Alkohol	0,0617	5,8	91
do.	0,0708	6,7	92

b) Gleichgewichtslösungen vom Anthron aus:

absolut. Alkohol	0,0983	1,1	11
do.	0,0886	1,0	12
do.	0,1122	1,3	11
do.	0,1208	1,4	11
Methylalkohol	0,1436	1,3	9
do.	0,1461	1,8	12
Eisessig	0,1540	0,3	1,2
do.	0,1411	0,3	1,4

c) Gleichgewichtslösungen vom Anthranol aus:

absolut. Alkohol	0,1370	1,3	9
do.	0,1032	1,5	14

II. Das Gleichgewicht des Phenylanthrons.

a) vom Phenylanthron aus:

absolut. Alkohol	0,0856	2,9	32
do.	0,1162	3,2	37

b) vom Phenylanthranol aus:

absolut. Alkohol	0,1352	3,2	32
do.	0,1219	3,1	34

III. Das Gleichgewicht des Methoxyanthrons.

vom Anthron aus:

absolut. Alkohol	0,1410	5,4	43
do.	0,1123	4,1	41

IV. Das Gleichgewicht des Nitroanthrons.

a) reines Enol:

absolut. Alkohol	0,1105	8,6	93
do.	0,1440	11,0	91

b) Gleichgewicht vom Anthron aus:

do.	0,1302	0,38	3,5
do.	0,1162	0,34	3,5

c) Gleichgewicht vom Enol aus:

absolut. Alkohol	0,1074	0,2	2,2
do.	0,0969	0,21	2,6

V. Das Gleichgewicht des α-Oxyanthrons.

vom Anthron aus:

absolut. Alkohol	0,1542	0,44	3,0
do.	0,1458	0,48	3,5

VI. Das Gleichgewicht des α-Oxy-oxanthrons.

a) vom Anthron aus:

absolut. Alkohol	0,1308	1,0	8,6
do.	0,1249	1,0	9,0

b) vom Enol aus:

do.	0,1488	1,6	11,4

Anhang.

Über einige Acylderivate von α-Oxyanthrachinonen.

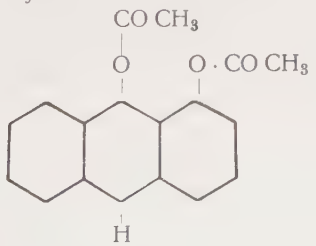
Bei Versuchen, Derivate der Oxyanthranole darzustellen, deren Phenolkonstitution durch die Fixierung der meso-Hydroxylgruppe durch Veresterung gegeben war, bin ich zu verschiedenen neuen Körpern gelangt.

Läßt man auf α-Oxyanthron in Pyridin Säurechloride einwirken, so entstehen in guter Ausbeute die Diacylverbindungen des α-Oxyanthranols.

Ich habe so das Diacetat und das Dibenzoat erhalten.

Das hierzu isomere Diacetat des β-Oxyanthranols ist bereits von Liebermann[43]) durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid, später von Bistrzycki[44]) dargestellt worden. Schmelzpunkt 141—142°.

1-Oxyanthranol-1-9-diacetat



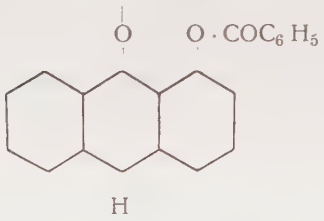
[43]) Ann. **212,** 28 (1882); Ber. **14,** 1216 (1881).
[44]) Ber. **31,** 2794 (1898).

Es bildet farblose bis schwach gelbstichige Nadeln, die noch in starker Verdünnung in Alkohol prachtvoll kornblumenblau fluoreszieren. Schmelzpunkt (zweimal aus Benzin) 148—149°. In der Kälte ist es in verdünnt wässerigen Alkalien unlöslich; beim Erwärmen findet Verseifung statt.

0,1392 g gaben 0,3749 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C	73,47	73,45
H	4,76	5,02

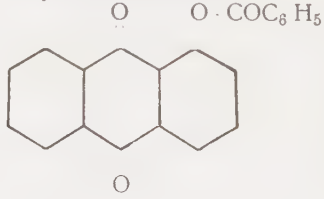
1-Oxyanthranol-1-9-dibenzoat



Entsteht durch Versetzen von α-Oxyanthron in Pyridin mit Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Reaktion. Aus Benzol-Ligroin in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 191°. In kalten wässerigen Alkalien unlöslich; beim Kochen tritt Verseifung ein.

Als Ausgangsmaterial zu Reduktionsversuchen brauchte ich einige Acylderivate von Oxyanthrachinonen, die neu dargestellt wurden. Sie lassen sich ebenso wie die vorhergehenden Acylkörper leicht mit Säurechloriden erhalten.

α-Oxyanthrachinonbenzoat



5 g α-Oxyanthrachinon werden mit 10 ccm Pyridin und allmählich mit 5 ccm Benzoylchlorid versetzt. Unter starker Erwärmung geht das α-Oxyanthrachinon in Lösung. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Brei gelber Kristalle aus. Man erwärmt noch einige Zeit auf dem Wasserbade und erhält nach Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorides und des Pyridins 5—6 g Benzoat. Schmelzpunkt (zweimal aus Toluol-Ligroin) 225°.

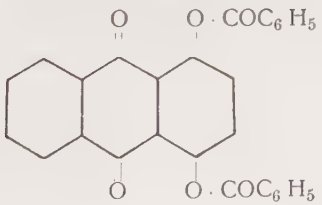
0,1055 g gaben 0,2987 g CO_2 und 0,0362 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	76,83	77,22
H	3,38	3,84

Das- β Oxyanthrachinon gab beim Benzoylieren in der obigen Weise hellgelbe Nadeln, die in den meisten Mitteln sehr schwer löslich sind. Schmelzpunkt aus Toluol 197 bis 198°.

Beide Körper werden erst in der Wärme von verdünnten Alkalien verseift.

Chinizarindibenzoat



Durch Benzoylieren in Pyridin auf dem Wasserbad. Das nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Alkohol orangerote Produkt läßt sich durch Umkristallisieren aus Toluol-Ligroin von dem unveränderten Chinizarin trennen. Das Dibenzoat kristallisiert in prachtvollen gelben Nadeln, die in kaltem verdünnten Alkali unlöslich sind. Beim

Erwärmen tritt teilweise Verseifung zu Chinizarin ein. Schmelzpunkt (zweimal aus Toluol) 264—265°.

0,1787 g gaben 0,4939 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

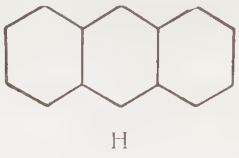
	Berechnet für $C_{28}H_{16}O_6$:	Gefunden:
C	75,00	75,38
H	3,57	3,76

Alizarin lieferte beim Benzolieren einen gelben Körper, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol unscharf bei 175—180° schmolz.

Anhangsweise sei noch der Carboxäthylester des Anthranols erwähnt, der durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester in Collidin auf Anthron entsteht. Ich habe das Collidin deswegen mit gutem Erfolg angewandt, weil das Pyridin an sich — vermutlich wegen der freien α-Stellungen — schon mit Chlorkohlensäureester in Reaktion trat, die zu Nebenprodukten führte.

Leider konnte ich aus Mangel an Material den interessanten Körper nicht genauer untersuchen und seine Überführung in den meso-Äthylanthranolester, auf die viele Anzeichen hinweisen, weiter verfolgen.

Anthranol-Carboxäthylester



Eine Probe Anthron wird mit etwas Collidin und einem Überschuß an Chlorkohlensäureester versetzt. Bei gelindem Erwärmen tritt lebhafte Reaktion ein. Man versetzt nun mit Alkohol. Beim Verdünnen mit Wasser und Reiben mit dem Glasstab kristallisiert der Kohlensäureester in glänzenden

weißen Schuppen und Blättchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzin bei 127—128° schmelzen und sich in Alkohol mit starker, prachtvoll blauvioletter Fluoreszenz lösen.

Bei 240° beginnt der Körper sich lebhaft zu zersetzen. 0,2060 g gaben 0,5781 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C	76,69	76,54
H	5,27	5,30

Lebenslauf.

Ich, Albert Heinrich August Sander, evang.-luther. Konfession, bin am 2. Mai 1887 zu Addenstorf, Kreis Ülzen in Hannover, als Sohn des Hofbesitzers August Sander geboren.

Bis zu meinem 14. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule im benachbarten Jelmstorf. Dann absolvierte ich die vier Oberklassen der Landwirtschaftsschule zu Hildesheim, die ich mit dem Berechtigungsschein zum einj.-freiw.-Dienst verließ. Ostern 1905 trat ich in die Obersekunda der Oberrealschule I zu Hannover ein und erhielt dort Ostern 1908 das Reifezeugnis.

Vom Sommersemester 1908 bis einschließlich Wintersemester 1909/10 studierte ich an der Universität Tübingen Chemie und Naturwissenschaften.

Seit Sommersemester 1910 war ich an der hiesigen Universität immatrikuliert. Das Verbandsexamen bestand ich am 15. Dezember 1910 im hiesigen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften.